

学校编码: 10384

分类号_____密级 _____

学号: X2012193007

UDC _____

厦门大学

硕 士 学 位 论 文

大尺寸钨坩埚工业化生产工艺研究

Study on the Industrial Production Technology of
Large Tungsten Crucible

方 漳 云

指导教师姓名: 岳光辉 副教授

专 业 名 称: 材 料 工 程

论文提交日期: 2015 年 4 月

论文答辩日期: 2015 年 5 月

学位授予日期: 2015 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2015 年 4 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下，独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果，均在文中以适当方式明确标明，并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范（试行）》。

另外，该学位论文为()课题(组)的研究成果，获得()课题(组)经费或实验室的资助，在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称，未有此项声明内容的，可以不作特别声明。)

声明人（签名）：

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（ ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

（ ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘要	I
ABSTRACT	III
第一章 前言	1
1.1 钨（W）的性质	1
1.1.1 概述	1
1.1.2 钨的物理性质	1
1.1.3 钨的化学性质	1
1.1.4 钨制品制备技术	2
1.2 粉末冶金工艺	3
1.2.1 粉末冶金工艺发展历程	3
1.2.2 冷等静压成型	4
1.2.3 高温烧结	8
1.3 钨坩埚	10
1.3.1 产品用途	10
1.3.2 工艺流程	11
1.3.3 国内外工业化生产现状	11
1.4 本课题研究内容和分析测试方法	13
第二章 基本工艺及实验方案	15
2.1 实验材料	15
2.2 实验工艺及设备	16
2.2.1 粉末性能改善	16
2.2.2 模具设计开发	17
2.2.3 压制成型	17
2.2.4 压坯车削整形	18
2.2.5 高温烧结	19

2.2.6 烧结坯车削.....	20
2.3 检测方法.....	20
2.3.1 粒度分析.....	20
2.3.2 形貌分析.....	20
2.3.3 尺寸检测.....	20
2.3.4 密度检测.....	21
第三章 等静压成型模具设计优化.....	23
3.1 概述.....	23
3.2 模具设计方法.....	23
3.3 模具设计优化.....	24
3.3.1 软膜设计改善.....	24
3.3.2 钢模设计改善.....	26
3.4 小结.....	28
第四章 钨坩埚压制成型工艺研究.....	29
4.1 粉末冷等静压成型受力情况与运动规律.....	29
4.2 $\phi 380\text{mm}$ 钨坩埚压制成型	30
4.3 小结.....	33
第五章 钨坩埚压坯车削和脱模工艺研究.....	35
5.1 压坯车削.....	35
5.2 脱模.....	36
5.3 尺寸检测.....	37
5.4 小结.....	38
第六章 钨坩埚高温烧结工艺研究.....	39
6.1 烧结基本过程.....	39
6.2 烧结动力学分析.....	39
6.3 烧结工艺制定.....	41
6.4 烧结坯尺寸检测.....	45
6.5 小结.....	46

第七章 钨坩埚烧结坯车削工艺研究	47
7.1 钨坩埚烧结坯车削工艺参数	47
7.2 钨坩埚烧结坯车削流程	47
7.3 钨坩埚成品尺寸检测	48
7.4 小结	50
第八章 主要结论	51
参考文献	52
致谢	55

CONTENTS

Chinese Abstract	I
English Abstract	III
Chapter 1 Preface	1
1.1 The nature of tungsten (W)	1
1.1.1 Summary	1
1.1.2 The physical properties of tungsten	1
1.1.3 The chemical properties of tungsten	1
1.1.4 Preparation of tungsten products	2
1.2 Powder metallurgy process	3
1.2.1 Development of powder metallurgy	3
1.2.2 Cold isostatic pressing	4
1.2.3 High temperature sintering	8
1.3 Tungsten crucibles.....	10
1.3.1 Uses of products.....	10
1.3.2 Process	11
1.3.3 Industrial production situation at home and abroad.....	11
1.4 The research content and analytical test methods	13
Chapter 2 Experimental program	15
2.1 Materials	15
2.2 Technologies and Equipments.....	16
2.2.1 Modification of powder properties	16
2.2.2 Design and development of molds.....	17
2.2.3 Cold isostatic pressing	17
2.2.4 Compact turning.....	18
2.2.5 High temperature sintering	19
2.2.6 Sintered compact turning	20

2.3 Measurement method	20
2.3.1 Analysis of particle sizes.....	20
2.3.2 Analysis of microstructures.....	20
2.3.3 Size detection	20
2.3.4 Density detection	21
Chapter 3 Design and Optimize Mold.....	23
3.1 Summary.....	23
3.2 Mold design methods	23
3.3 Optimization of mold design	24
3.3.1 Improvement of sleeve molds	24
3.3.2 Improvement of steel molds.....	26
3.4 Conclusions.....	28
Chapter 4 Study on cold isostatic pressing	29
4.1 The force and motion of powders with cold isostatic pressing.....	29
4.2 Tungsten crucible precess.....	30
4.3 Conclusions.....	33
Chapter 5 Study on compact turning and stripping	35
5.1 Compact turning	35
5.2 Stripping.....	36
5.3 Measurement	37
5.4 Conclusions.....	38
Chapter 6 Study on high temperature sintering	39
6.1 The basic process of sintering	39
6.2 Kinetic analysis on sintering	39
6.3 Sintering parameters	41
6.4 Measurement	45
6.5 Conclusions.....	46
Chapter 7 Study on sintered compact turning	47
7.1 Turning parameters	47

CONTENTS

7.2 Turning precess of sintered compacts	47
7.3 Measurement	48
7.4 Conclusions.....	50
Chapter 8 The main conclusions	51
References.....	52
Acknowledgement.....	55

摘 要

大尺寸钨坩埚是厦门虹鹭钨钼工业有限公司战略转型产品之一，目前国内对其理论研究和工业化生产实践较少，同时，也存在模具设计不合理、压坯开裂、烧结裂纹、收缩不均匀、车削刀具易磨损、烧结密度低等问题。本文系统研究了采用粉末冶金方法生产大尺寸钨坩埚的工艺，实现了大批量、工业化生产。

论文研究的主要内容和结论如下：

(1) 通过对大尺寸钨坩埚工业化生产用模具进行设计开发和优化，提高了压坯表面光洁度，提高了装粉同心度和均匀性，减少了车削余量，提高了生产效率。针对模具的优化设计，申请了一项实用新型专利，并获得授权。

(2) 一级保压压力为 200 MPa，一级保压时间为 180 s 时适用于大尺寸钨坩埚冷等静压压制成型，等静压压制钨坩埚钨粉压缩率为 15%~20%。

(3) 烧结坯在 1800 °C 形成少量晶核，随着烧结温度升高，晶粒逐渐长大，孔隙球化并缩小，密度也逐渐升高。

(4) 在氢气气氛下，最高烧结温度 2350°C，保温时间 6 小时，烧结后的钨坩埚呈灰色金属光泽，无裂纹，无崩口，烧结坯呈均匀等轴晶组织，烧结收缩率为 14%~16%，烧结密度达到 18.3g/cm³ 以上，满足客户要求。

总之，本文研究开发的压坯车削和烧结坯车削工艺参数、工艺流程适用于大尺寸钨坩埚工业化生产。采用本文确定的工艺所生产的大尺寸钨坩埚达到客户要求，目前已进入大批量工业化生产阶段，为企业带来经济效益。

关键词：钨坩埚；粉末冶金；工业化生产

ABSTRACT

Large tungsten crucible (LTC) is one of the strategic transformation products in Xiamen Honglu Tungsten Molybdenum Industry Co., Ltd. And very few reports are available about LTC on the theoretical research and industrial production. As well, some important issues such as unreasonable mold design, compact cracking, sintered compact cracking, short life turning tool, low sintered density, and etc. can be detected in the LTC products. In this paper, the whole technical process about how to make LTC with powder metallurgy technology has been studied. The results have been successfully applied to mass production of LTC.

The main results of this paper are included below:

(1) By designing and optimizing the molds, the surface of the compacts and the uniformity of the powders can be improved, turning remainder has been reduced and the production efficiency has been improved. A patent has been authorized on the optimum design of the molds.

(2) With cold isostatic pressing, the first level packing pressure is about 200 MPa and the first level pressure-holding time is about 180 s for the best LTC production. The compression rate of LTC is 15%~20% from powders to compacts with cold isostatic pressing.

(3) A small number of nucleus were formed at 1800 °C in sintered compact. As the sintering temperature increased, the grains grew gradually, the pores shrunk and the density was increased gradually.

(4) With the maximum sintering temperature of 2350 °C, and holding time of 6 h, the sintered tungsten crucible with grey metallic luster, without cracks and chipping, uniformed grain size can be produced under hydrogen atmosphere. It meets the requirement of customers with the sintering shrinkage about 14% to 16% and the density more than 18.3 g/cm³.

In a word, the turning process, pressed and sintered compact and all of our

processes as well as continuous process development from concept have been applied to industrial mass production of LTC. And the products are up to customers' requirements. Significant economic benefits are coming into being from the industrial manufacture of LTC.

Key words: tungsten crucible; powder metallurgy; industrial production

第一章 前言

1.1 钨（W）的性质

1.1.1 概述

钨是一种重金属，也是一种稀有金属，常温下，钨具有银白色的金属光泽，探明的钨按照重量统计，约占地壳中物质总量的 0.005%~0.010%。从世界范围看，亚洲地区是钨资源相对密集的区域，中国境内已探明的钨资源大约在 5.0-5.2 亿吨，约占世界储备量的 60-65%^[1]。常温常压下，钨具有较好的耐酸性和耐碱性。在航空领域，机械深加工，新兴材料，军事国防等方面，钨均具有特殊和不可替代的用途^[2-9]。钨在国家战略资源中占有重要的一席之地，它与国家的经济命脉和国防安全紧密相关。

1.1.2 钨的物理性质

钨有两种类型的晶体结构， α 型和 β 型。 α 型钨是稳定的体心立方结构，晶格常数 $a = 3.16524 \text{ nm}$, $b = 3.16524 \text{ nm}$, $c = 3.16524 \text{ nm}$ 。 β 型钨也是体心立方结构，晶格常数均为 5.046 nm 。 β 型钨只有在有氧情况下存在，当温度达到 630°C 时，转变为 α 型钨，其转变不可逆。

钨的熔点是 3410°C ，理论密度 19.3 g/cm^3 ，和其他普通金属一样，钨也具有导电性和导热性。钨的热导率为 $165 \text{ W/(m} \cdot \text{K)}$ ，其热膨胀系数较小，仅为 $4.6 \text{ m} \cdot \text{m}^{-1} \times 10^{-6}$ ，比钢材低很多，所以，在高温下，它的尺寸极其稳定，硬度也不会因高温环境明显下降。

1.1.3 钨的化学性质

钨属于元素周期表中第六周期的 VIB 族，常温下化学性质较稳定，一般也不易氧化，与硫酸、盐酸、硝酸等不起反应。

常温下，钨可以迅速溶解于氢氟酸和浓硝酸的混合酸中，但与碱溶液不起反应。有空气存在的条件下，熔融碱可以把钨氧化成钨酸盐，在有氧化剂

(NaNO_3 、 NaNO_2 、 KClO_3 、 PbO_2) 存在的情况下, 生成钨酸盐的反应更猛烈。高温下能与氯、溴、碘、碳、氮、硫等化合, 但不与氢化合。

1.1.4 钨的制备方法

钨及其合金制备方法包括化学气相沉积 (Chemical vapor deposition, CVD)、物理气相沉积法 (Physical vapor deposition, PVD)、真空电弧熔炼法、粉末冶金法 (Powder metallurgy, PM) 等^[10]。

(1) 化学气相沉积技术

混合气体的部分成分在温度较高的环境中分解, 附着在工件表面, 形成薄膜或镀层^[11], 这种薄膜或镀层通常是金属或化合物。附着后, 工件表面得到强化, 拥有新的界面特性。其工艺步骤通常有: 沉积区不断出现反应气体→基体表面出现反应气体→基体表面出现反应气体吸附和分解→沉积物出现在基体表面→沉积物在基体中出现形核, 伴随着吸附和分解的发生逐渐长大→副产物分解和扩散

(2) 物理气相沉积

气相沉积物在真空环境中由辉光放电产生等离子体, 通过原子或分子蒸发, 沉积到基体中^[12-14]。物理气相沉积的沉积材料和基体材料来源广泛, 该方面与化学气相沉积相比, 具有优越性^[12-14]。以粒子发射方式区分, 物理气相沉积技术包含离子束混合沉积 (IBM)、离子溅射 (IBS)、分子束外延 (MBE)、原子层外延 (ALE)、电子束辅助沉积 (IBAD)、电子束蒸发 (EB)、离子束支持沉积 (IAD)、脉冲激光沉积 (PLD)、高频溅射 (RFS)、离子束增强沉积 (IBED)、电子束物理气相沉积 (EB-PVD)、多弧离子镀及离子束辅助沉积等。

(3) 真空电弧熔炼

真空电弧熔炼技术通常运用在难熔金属的熔炼中, 包括自耗型电极电弧熔炼技术和非自耗型电极电弧熔炼技术^[16]。真空电弧熔炼技术适用于大尺寸铸锭的生产, 效率高, 但容易形成柱状晶, 需要在后续的压力加工中避免缺陷产生, 因此, 成本高, 工艺不可控。

(4) 粉末冶金

粉末冶金技术通过原材料压制和烧结，制备各种纯金属制品或复合材料制品，在交通运输、机械电子、航空航天、核武器、生物技术、新能源等方面均得到推广和运用，是新材料科学重要的成员。粉末冶金技术具有节能、节材、性能好、精度高、稳定性好等一系列优点，在大批量生产中得到广泛运用。此外，传统铸造无法完成的形状复杂的零部件也逐渐在粉末冶金技术中得到突破。

1.2 粉末冶金技术

1.2.1 粉末冶金发展过程

最古老的粉末冶金技术可以追溯到古代的炼铁和制备陶瓷等工艺。到了十八和十九世纪，欧洲人开始采用粉末冶金技术制备铂制品，这是古代粉末冶金技术的延伸和发展。到了二十世纪，粉末冶金技术迎来了快速发展阶段，新材料引领新技术，新技术推动新材料^[17]。在粉末冶金技术的运用中，人们生产生活也出现了重大变化，如钨丝白炽灯组件在 1909 年诞生，给人类带来了光明；二十世纪 20 年代，硬质合金的出现是机械加工的一次重要变革，车削加工效率是传统合金的几十或上百倍；轴承的运用也带来了机械设计和制造的不断发展^[17]。粉末冶金的发展过程可以用下述资料表明^[19]。

Degree papers are in the “[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)”.

Fulltexts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕